

ガスセンサーを組み合わせた“電子の鼻”による匂いの識別

Odor detection by an “electronic nose”
with arrayed gas sensors伊藤 里美¹⁾・遠藤 将一¹⁾・塩澤 浩明²⁾・重盛 徹志²⁾Satomi ITO¹⁾, Shoichi ENDO¹⁾, Hiroaki SHIOZAWA²⁾
and Tesshi SHIGEMORI²⁾

他の哺乳動物はヒトよりも嗅覚系の脳が発達し嗅覚が摂食行動や生殖行動に密接に関わっている。ここでは、機器（複数の半導体のガス吸着による電気抵抗変化を利用したにおい識別装置）を用いて、みかん、オレンジ、レモンの柑橘類3種とお香5種の識別を試みた。前者は日を変えて3回、後者を2回測定したが、両者とも良い再現性が得られた。機器は嗅覚の順応現象のように、においに慣れることがなく、また悪臭にも耐えるので、センサーの識別能力をさらに高め、試料のサンプリングを工夫すれば、食品の品質管理や空気、水質などの環境モニターに使える見込みがある。

1. においと嗅覚^(1,2)

“におい”を表す日本語には様々なものがある。「香り」は狭義に快い、「臭い」は狭義に不快なにおいに、「匂い」は快、不快を問わずにおい一般に使われてきたといえるだろう。諸外国語でも同様のようである。

最初に述べたように、快、不快を越えてにおいは生物の生存にかかわってきた。餌を探し、逆に敵から身を守るのに五感の一つである嗅覚を頼りにしてきた。汗に含まれる酪酸に対する犬の感度はヒトの100万倍といわれる。このような能力が泥棒の追跡や麻薬探しに利用されている。はるか数千km離れた大洋から戻った鮭が故郷の川を遡って孵化場を探し当てるのも嗅覚によるといわれる⁽¹⁾。

植物もにおいを出している⁽³⁾。花の香りは受粉のために虫を引き寄せ、果物のそれは動物に食べてもらって種を撒き散らしてもらうためであろう。動けない植物はカビや細菌を殺し、それらの繁殖を抑えるにおいを出して自分のからだを守っている。私たちの日常生活に登場する桜餅、笹団子などの葉、あるいは刺身に

添える山葵は植物の香りで食品の保存をはかっている例である。人間は昔からにおいを役立ててきたが、同時に楽しんできた。お香である⁽⁴⁾。よい香りを出す植物の幹、根、茎、花蕾を薫いて楽しんだ平安貴族の様子が源氏物語にはしばしば登場する。

ところで、ヒトはもちろん、動物も同種のおいには慣れて（嗅覚の順応現象）反応が鈍くなる。また、もしにおいの違いがわかってもそれを他のヒトに伝える術がない。味と違ってにおいに関する語彙が非常に限られているからである。もし機械でにおいの識別ができればこのような問題が解決できるだろう。例えば食品に限っても銘柄や産地の違いの識別、製造工程や保存過程での品質管理に使える可能性がある。世間を騒がせた餃子に含まれた農薬の感知ができるかもしれない。環境の評価に関しては、特に人の嫌がる悪臭を放つ下水や工場排水などを管理できる。このような用途から近年、においの識別機器が盛んに研究開発されている。そのような企業と組んで、生活を楽しく快いものにする香りとして柑橘類とお香の識別を試みたので紹介したい。

連絡先：遠藤将一 sendo@cis.ac.jp

1) 千葉科学大学危機管理学部動物・環境システム学科
Department of Animal and Environmental System,
Faculty of Risk and Crisis Management, Chiba
Institute of Science

2) 新コスモス電機（株）

New Cosmos Electric Co., Ltd.

(2010年09月30日受付, 2010年12月16日受理)

2. におい識別装置の原理

大気中に浮遊する有機、無機化合物の分子が鼻腔の最上部にある嗅細胞に吸着すると、その細胞が興奮し電気信号となって脳の嗅覚領に到達してにおいの感覚が起こる^(1,2)。この人間の嗅覚になぞらえて実用化された装置の概略を図1に示す。パソコンが脳の役割を担い、嗅細胞の役割を担うのがにおいセンサーである。現在、開発

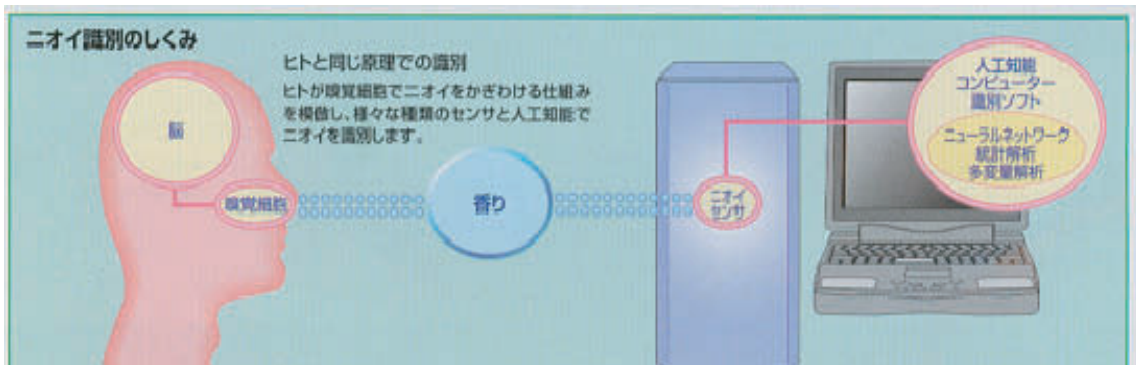
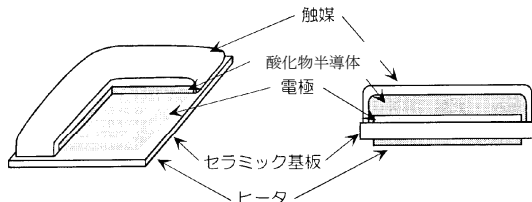


図1. 人間の嗅覚になぞらえたシステム

されているのが種々のガスに異なる応答をしめすセンサーを複数個組み合わせたものである。一つは水晶振動子（時計のクォーツ素子と同じもの）にガスが吸着して重くなるとその発振周波数が減少する度合いから吸着ガスを識別するシステムである⁽²⁾。いわば時計の遅れ方からにおいを類別する。振動子の表面にはガス分子を吸着できるように脂質二分子膜と類似の構造のものが塗布してある。もう一つがここで紹介する金属酸化物半導体表面にガスが吸着したときに生じる抵抗変化を利用したものである。図2に示すような構造をしている。半導体は、セラミック基板を介してヒーターにより数百℃に加熱されており、普段は半導体の表面に空気中の酸素が吸着している。その酸素は半導体中の電子と結合して O^{2-} などのマイナスイオンとして存在して、半導体はその分だけ高抵抗の状態にある。



ニオイ識別用センサーアレイの元素の構造

図2. におい識別用半導体センサーの構造

そこにガス分子がやってきて O^{2-} などの吸着イオンと反応すると、捕らえられていた電子が半導体中に解放されて、再び電気抵抗の低い状態に戻る。このように半導体の電気抵抗の変化でガスを検出する。

半導体表面はガスの種類に対して異なった反応をする各種の酸化物触媒層によって、各々が特異的な応答をするように設計されている。例えば、センサーAではアルデヒド類、ケトン類、カルボン酸類、エステル類などの有機化合物と硫化水素などの含硫黄化合物アミン類に高い感度をもち、センサーBは特に

アルコール類に感度が高いなどである。図3に示す8個のセンサーからの多次元データをレーダーチャート上に描き、多変量解析法の一つである主成分分析によってにおいを識別するシステムである。

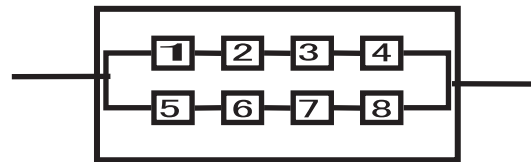


図3. においセンサー8個を組み合わせたセンサーアレイ

3. 実験方法とデータ解析法

3.1 実験法

使用した装置は新コスモス電機製の EOS-100 で、センサーアレイの組み合わせを今回の測定に向けて最適化したものである。図4で、待機時にはセンサーアレイには加湿した純空気（工業ガス規格 G3）が送られているが、測定時に電磁バルブが切り替わって試料からのにおいを含んだ加湿純空気が所定の時間だけ送り込まれ、その間のセンサーアレイからの情報がパソコンに届く。一つの試料について測定を5回繰り返す、後に述べる理由によって、初めの2回分を捨て、後の3回分を採用した。その後で、センサーを加熱した状態で純空気を流してセン

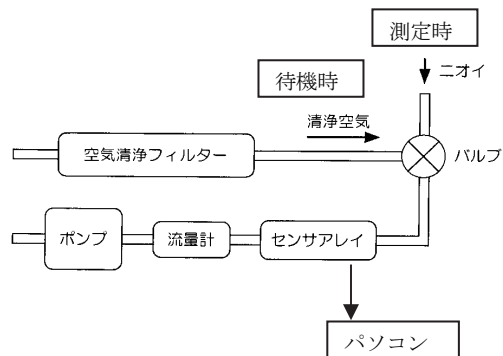


図4. EOS-100 のブロックダイアグラム

サー表面のにおいガスの付着を取り除く、いわゆるリフレッシュを行って次の試料に備える。それでも前の試料ガスの付着が残っていることを考えて、次の試料の測定では初めの2回分の測定データを不採用とした。この処置によってデータの再現性は格段に上がった。

試料ガスの採集は以下のように行った。

柑橘類

オレンジ、みかん、レモンそれぞれの皮と薄皮を剥いた剥き身を細かくほぐして瓶に詰めて栓をした状態で30分放置した後、一方の栓を抜いて加湿純空気を送り入れ、もう一方から出てくるものをエアバッグに採集した。

お香

試みたのは磐田市香りの博物館で入手した“香りのイメージ”（商品名）である。お香は5種類あり、それぞれ以下のような香りである；

朱…白檀をベースに暖かみのある甘い香り

黄…ユズの香をイメージした落ち着きのある柑橘系

緑…新緑の香りをマリンノートにのせて表現

深緑…沈香をアレンジした静かで重厚な香り

藤…藤をイメージした花の香にフルーティな甘さをプラス

（朱、黄、緑、深緑、藤はお香の見かけの色である）

これらをそのまま瓶に詰めて、柑橘類と同じようにしておい成分を採集した。

エアバッグを図4の「ニオイ」と書いてある管口につないで測定を開始した。

3.2 主成分分析について

次に、レーダーチャートの結果を分析した主成分分析法について簡単に説明しておきたい。多変量（本稿ではにおいセンサーの数である8個）からなるデータから少数の特徴的な変量を合成して、柑橘類3種あるいはお香5種の間の互いの個性の違いを際立たせる。

表1. 8車種の評価点数

■主成分得点を計算する

車名	動力性能	居住性	デザイン
A	60	58	25
B	35	40	75
C	74	68	50
D	30	40	60
E	80	70	50
F	90	95	80
G	50	50	45
平均	60	60	55

その際、合成した小数変量のデータの散らばり（分散）を最大にする統計的手法である。

自動車の評価に関する文献⁶⁾の例を示す。表1に7車種についての動力性能、居住性、デザインの3項についての点数が与えられている。これら3項の一次結合として、それぞれの重みを決定するのが主成分分析である。結果は、

$$\text{第1主成分} = 0.75 \times \text{動力性能} + 0.65 \times \text{居住性} + 0.10 \times \text{デザイン}$$

$$\text{第2主成分} = -0.17 \times \text{動力性能} + 0.06 \times \text{居住性} + 0.98 \times \text{デザイン}$$

となる。0.75とか-0.17とかいう重みの値から第1主成分は“総合評価”を、第2主成分は“ファッション性”を示していることがわかる。この2つの式に表1の点数を入れてx-y軸にプロットしたものが図5となる。表1を眺めているよりも車の特徴がはっきりする。例えば、Bの車は「総合評価は低いが、ファッション性が強い」となる。

■主成分得点を図示すると

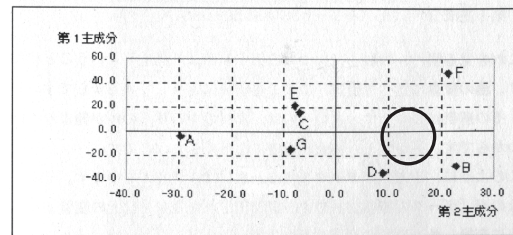


図5. 車の主成分分析結果

この例に倣って、それぞれの果物とお香について8個のセンサーの値を多変量として、少数変量である第1と第2主成分を求めてプロットした。ただし、現在のところ8個のセンサーそれぞれからの数値の意味付けができないので、どのように違うかを言葉で表現することはできない。

4. 実験結果と考察

4.1 柑橘類

レーダーチャートの例を図6に示す。同じ色線が3本ずつあって、3回分の測定結果を示しているが、線が重なって再現性の良いことが見て取れる。

このような測定を、日を変えて3回行い、測定日毎に主成分分析した結果を前頁の図7に示す。3つの果物の位置の再現性はかなり良いと言える。柑橘類のにおいの主成分はリモネンであるが、今回の測定ではリモネン以外の微量成分の違いが識別されたといえるだろう。

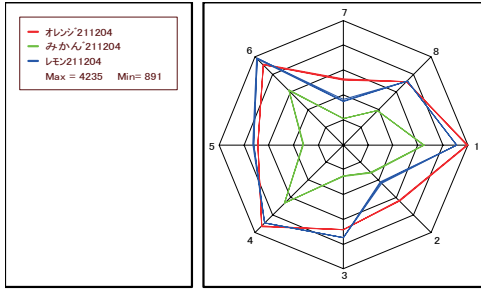


図 6. 柑橘類の測定結果をレーダーチャートに表示

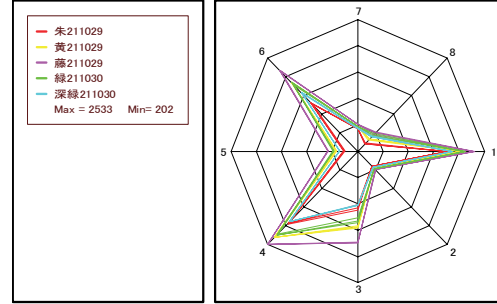


図 9. お香の測定結果をレーダーチャートに表示

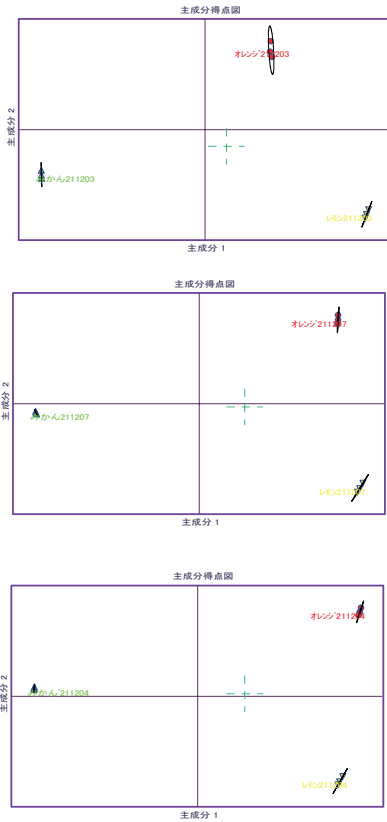


図 7. 3種類の柑橘類の3日分の主成分分析結果

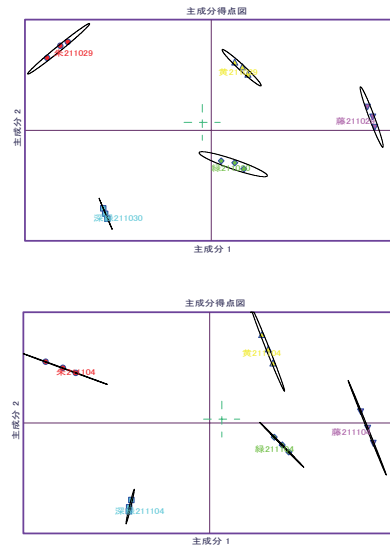


図 10. 5種類のお香の2日分の主成分分析結果

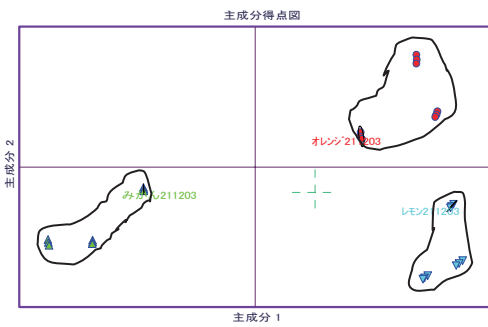


図 8. 柑橘類の3日分のデータを合わせて解析した結果

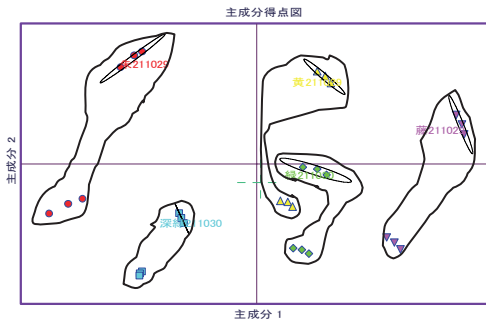


図 11. お香の2日分のデータを合わせて解析した結果

しかし、これら3日分を1日で測定した、すなわち、 $3 \times 3 = 9$ 個の試料を一度に測定したとみなして解析すると図8のようにある程度ちらばる結果が得られた。複数日にわたって厳密な再現性が得られたとは残念ながら言えないであろう。

4.2 お香

5種類のお香のレーダーチャートの例を図9に、2日間の主成分分析結果を図10に示す。レーダーチャートでの同じ色線の散らばり具合が柑橘類に比べて大きかったが、この場合も5種類の違いが識別されたといえるだろう。

しかし、2日分を合わせて解析した結果（図11）の識別度は良くない。このお香は、本来は常温ではなく温めて使うものなので、高温で香りをサンプリングすればもっとクリアな識別ができたかもしれない。

4種十片の香木を焚き出し、その順序を当てる日本古来の遊び（十種香）に使ってみたいと思っている。

5. まとめ

以上、半導体の電気抵抗を利用したガスセンサーを用いた検出器で柑橘類とお香についてある程度の識別が可能であった。測定日を変えた場合の日間再現性のバラツキは、例えば食品の品質管理の場面で傾向管理に用いる場合などでは、蓄積したデータの単純な総合だけでは評価が困難であることを示しており、評価の目的によっては適用の限界があるだろう。しかし、日内では比較的再現性よく識別できるため、例えば標準的な試料を加えた測定をルーティンとすることで、標準試料基準の識別データが日々得られるようになる。なおの識別判定を要する現場では人が嗅いで判定する官能試験がおこなわれそ

の労苦は決して小さくないといわれるが、標準試料基準の識別データは、官能試験による主観的判定結果を補い、人に頼らざるをえなかったにおい評価の現場に客観的な評価軸を与える可能性がある。評価の目的によっては判定者の「嗅がなくてはならない負担」、「はっきりわからないときの不安」など、官能試験の抱える問題点の解消が期待できるが、実用にあたっては、センサー自体の識別能力と感度の向上、対象に応じたセンサーの組合せのさらなる最適化が求められる。また本研究では、なおのサンプリング方法やデータの取扱いの工夫など、装置を適用する上でのソフトウェアがデータの再現性に重要であることを見出したが、評価の目的に応じた識別装置の適用方法、使い方については、フィールドの実際やニーズとのかかわりの中で検討を要する大きなテーマでもあろう。広範なおの分野にあつて、ターゲット、焦点を絞った探求が求められるところであるが、なおのサンプリング方法の工夫をすることによって最初に述べた食品の管理や環境モニター等の様々な分野で活躍できるようにしたいと願っている。

参考文献

- (1) 栗原堅三：味と香りの話（岩波新書 563）、岩波書店、1998.
- (2) 南戸秀仁：色とにおいの科学、pp. 89-102、パリティ一編集委員会編、丸善、2001.
- (3) 田中 修：ふしぎの植物学、中公新書（1706）、中央公論新社、2007.
- (4) 山田英夫：日本の香り、山田松香木店（京都）.
- (5) 涌井良幸、涌井貞美：図解でわかる多変量解析、pp. 73-110、日本実業出版社、2003.